Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002381

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-32867

Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

12.5.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 2月10日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-032867

[ST. 10/C]:

[JP2004-032867]

出 願 人
Applicant(s):

昭和電工株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 1月13日





【書類名】 特許願 【整理番号】 SDP4899 【提出日】 平成16年 2月10日 【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【国際特許分類】 C07D305/00 【発明者】 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社 研究開 発センター内 【氏名】 鎌田 博稔 【発明者】 【住所又は居所】 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地1711番地 昭和電工株 式会社内 【氏名】 森中 克利 【発明者】 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社 研究開 発センター内 【氏名】 内田 博 【特許出願人】 【識別番号】 000002004 【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社 【代表者】 大橋 光夫 【代理人】 【識別番号】 100081086 【弁理士】 【氏名又は名称】 大家 邦久 【電話番号】 03 (3669) 7714 【代理人】 【識別番号】 100117732 【弁理士】 【氏名又は名称】 小澤 信彦 【代理人】 【識別番号】 100121050 【弁理士】 【氏名又は名称】 林 篤史 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 043731 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】

0213106

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記式(1)

【化1】

$$= \bigvee_{0}^{R^{1}} O - R^{2} - NH - O - R^{3} R^{4}$$

$$(1)$$

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 1$ 0のアルキレン基を表し、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 6$ のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基を表す。)で示される(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物。

【請求項2】

下記式(2)

【化2】

で示される化合物である請求項1記載の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物。

【請求項3】

下記式(3)

【化3】

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & NH \\ \hline \end{array}$$

で示される化合物である請求項1記載の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物。

【請求項4】

式(4)

【化4】

$$= \sum_{O}^{R^1} O - R^2 - NCO$$
(4)

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 1$ 0 のアルキレン基を表す。)

で示される (メタ) アクリロイル基含有イソシアネート化合物と式 (5)

【化5】

$$HO \longrightarrow \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^4$$
 (5)

(式中、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数が $1\sim 6$ のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基を表す。)

で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させることを特徴とする(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】 (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物及びその製造方法 【技術分野】

[0001]

本発明は、(メタ) アクリロイル基を有する新規なオキセタン化合物及びその製造方法に関する。本発明のオキタセン化合物は、他のエチレン性不飽和基含有化合物との共重合性が高く、側鎖に開環重合反応及び付加反応等の種々の反応に利用できるオキセタニル基を有する種々のアクリル共重合体の合成に利用できる。

【背景技術】

[0002]

オキセタン化合物は、炭素-酸素間の結合が分極しており、高い反応性を示す四員環のエーテル化合物である。該化合物は、特に光カチオン重合、熱カチオン重合において重合速度が速く、雰囲気中の酸素の影響をほとんど受けないというエポキシ系化合物にはない優れた特性を有している。

また、エポキシ化合物が変異原性を有するのに対し、オキタセン化合物は人体に対する 安全性が高いことも大きな特長である。

[0003]

近年、カチオン重合以外の開環反応の研究が進み、例えば、工業材料、Vol.49, No.6, p53-60 (2001) (非特許文献1) には、オキセタン化合物とアシルハライド化合物、チオール化合物、フェノール化合物またはカルボン酸との反応が例示され、新しい熱硬化性樹脂の可能性が示唆されており、産業上の利用も今後拡大するものと期待されている。

[0004]

その他にも多くのオキセタン化合物が報告されている。例えば、エポキシ樹脂の代替を目的として、ビスフェノール骨格を有するオキセタン化合物(特開平11-130766号公報;特許文献1)、フルオレン骨格を有するオキセタン化合物(特開2000-336082号公報;特許文献2)、ノボラック骨格を有する化合物(特開2000-336133号公報;特許文献3)、ナフタレン骨格を有するオキセタン化合物(特開2001-31664号公報;特許文献4)、ビフェニル骨格を有する多官能オキセタン化合物(特開2001-31665号公報;特許文献5)が開示されている。

[0005]

また、ビニル系共重合体の側鎖にオキセタニル基を導入する目的で、エチレン性不飽和基を有するオキセタン化合物(特開平7-17958号公報;特許文献6、特開2000 -26444号公報;特許文献7)が開示されている。

[0006]

【特許文献1】特開平11-130766号公報

【特許文献2】特開2000-336082号公報

【特許文献3】特開2000-336133号公報

【特許文献4】特開2001-31664号公報

【特許文献5】特開2001-31665号公報

【特許文献6】特開平7-17958号公報

【特許文献7】特開2000-26445公報

【非特許文献1】工業材料, Vol. 49, No. 6, p53-60 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

しかし、これらのエチレン性不飽和基を有するオキセタン化合物は、エチレン性不飽和 基がアルケニルエーテルであるため、ラジカル重合性のモノマーとして最も一般的なアク リロイル基またはメタアクリロイル基(以下、本明細書では両基を一括して「(メタ)ア クリロイル基」という。)を有する化合物との共重合性が悪く、効率良くビニル系もしく はアクリル系共重合体の側鎖にオキセタニル基を導入することは困難であった。

したがって、本発明は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物との共重合性に優れる、新規なオキセタン化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0008]

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物と、水酸基含有オキセタン化合物を反応させることにより、(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物を容易に製造することができることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

[0009]

すなわち、本発明は、以下に示す1~4の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物及びその製造方法に関する。

1. 下記式(1)

【化1】

$$= \bigvee_{0}^{R^{1}} O - R^{2} - NH - O - R^{3} R^{4}$$

$$(1)$$

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 1$ 0のアルキレン基を表し、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 6$ のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基を表す。)で示される(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物。

2. 下記式(2)

【化2】

$$NH \longrightarrow (2)$$

で示される化合物である前記1記載の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物。 3. 下記式(3)

【化3】

で示される化合物である前記1記載の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物。 4.式(4) 【化4】

$$= \bigvee_{N=0}^{R^1} O - R^2 - NCO$$
(4)

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 1$ 0 のアルキレン基を表す。)

で示される (メタ) アクリロイル基含有イソシアネート化合物と式 (5)

【化5】

$$R^3$$
 R^4 (5)

(式中、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数が $1\sim 6$ のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基を表す。)

で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させることを特徴とする(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法。

【発明の効果】

[0010]

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は、他のエチレン不飽和化合物との共重合性が高いので、種々のアクリル共重合体の合成に利用でき、エポキシ樹脂の代替として期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

$[0\ 0\ 1\ 1]$

以下に本発明を詳細に説明する。

1. (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物 本発明の (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物は下記式 (1)

$$= \bigvee_{0}^{R^{1}} O - R^{2} - NH - O - R^{3} R^{4}$$

$$(1)$$

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数 $1\sim 10$ のアルキレン基を表し、 R^3 は炭素数 $1\sim 6$ のアルキレン基を表し、 R^4 は炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基を表す。)で示される。

[0012]

 R^1 は水素原子またはメチル基を表すが、 R^1 が水素原子の場合はラジカル重合速度が速い。一方、 R^1 がメチル基の場合は水素原子の場合より化合物の安定性が増し、取扱いが容易となる。

[0013]

 R^2 は炭素数が $1\sim 10$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。 R^2 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基、2-エチルエチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、2, 3-ジメチルプロピレン基、3-エチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、1, 1, 3-トリ

メチルプロピレン基、1,1-ジメチルブチレン基、1,1,6-トリメチルヘプチレン 基等が挙げられるが、これらの中でも原料入手の容易性からエチレン基が特に好ましい。

[0014]

 R^3 は炭素数が $1\sim6$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が例示される。これらの中でも、原料入手の容易性から特にメチレン基及びエチレン基が好ましい

[0015]

[0016]

式(1)で示される(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の中でも、特に好ましい化合物として、下記式(2)及び式(3)

【化7】

【化8】

$$CH_3$$
 NH (3)

で示される化合物が挙げられる。

[0017]

2. (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は、(メタ)アクリロイル基含 有イソシアネート化合物と、水酸基含有オキセタン化合物を反応させることにより得られ る。

[0018]

2-1. (メタ) アクリロイル基含有イソシアネート化合物 本発明に用いられる (メタ) アクリロイル基イソシアネート化合物は式(4)

$$= \bigvee_{N=0}^{R^1} -NCO$$
 (4)

で示される。

 R^1 は式 (1) の R^1 と同じであり、水素原子またはメチル基を表し、 R^2 も式 (1) の R^2 と同じ炭素数 $1\sim 1$ 0 のアルキレン基を表す。

[0019]

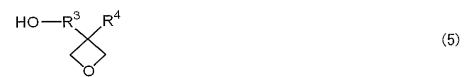
式 (4) で示される化合物の具体例としては、1-(メタ) アクリロイルオキシメチルイソシアネート、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、4-(メタ) アクリロイルオキシブチルイソシアネート、6-(メタ) アクリロイルオキシへキシルイソシアネート、10-(メタ) アクリロイルオキシデシルイソシアネート、2-(メタ) アクリロイルオキシー2-X チルーエチルイソシアネート、2-(XA) アクリロイルオキシー1-X チルーエチルイソシアネート、1-X アクリロイルオキシー1-X アクリロイルオキシー1-X アクリロイルオキシーカーンチャーエチルイソシアネート、1-X アクリロイルオキシーカーンチャーエチルイソシアネート、1-X アクリロイルオキシーカーンチャーエチルイソシアネート、1-X アクリロイルオキシーカーンチャーエチルイソシアネート、1-X アクリロイルオキシーカーンチャート等が挙げられる。

[0020]

2-2. 水酸基含有オキセタン化合物

本発明に用いられる水酸基含有オキセタン化合物は式 (5)

【化10】



で示される。

 R^3 は式 (1) の R^3 と同一の炭素数が $1 \sim 6$ の アルキレン基を表し、 R^4 は式 (1) の R^4 と同一の炭素数 $1 \sim 6$ の アルキル基を表す。

[0021]

式 (5) で示される化合物の具体例としては、3-ヒドロキメチルオキセタン、3-メチル- 3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル- 3-ヒドロキシメチルオキセタン 等を挙げることができる。

[0022]

2-3. 製造方法

(メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物は、式(4) で示される(メタ) アリロイル基含有イソシアネート化合物と、式(5) で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させて得られる。

反応の触媒として、公知のウレタン結合形成触媒が使用できる。具体例としては、3級アミン(トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン等)及び有機スズ化合物(ジブチルスズジラウレート、オクチル酸スズ等)が挙げられる。

[0023]

反応溶媒としては、イソシアネート基と不活性な有機溶媒であればいずれも使用できる。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸イソアミル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

[0024]

反応温度としては、一般に $0\sim120$ Cであり、好ましくは $20\sim100$ C、より好ましくは $30\sim80$ Cである。0 C未満では反応が非常に遅くなり、また120 Cを超えると重合を引き起こすため好ましくない。

[0025]

反応時のモル比としては、イソシアネート化合物:オキセタン化合物=1:0.90~

1. 10、より好ましくは $1:0.95\sim1.05$ である。0.90未満では、アクリル共重合体の原料としたときの保存安定性が低下する。また、1.10を超えるとオキセタン化合物が過剰に残存するため、アクリル共重合体の原料としたときに特性を低下させるので好ましくない。

[0026]

3. その他

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物には、その熱安定性を改善するため、ラジカル重合禁止剤を加えて保存することが好ましい。ラジカル重合禁止剤の具体例としては、ベンゾキノン、フェノール、pーメトキシフェノール、2,6ージーtーブチルーpークレゾール、ブチルヒドロキシアニソール、フェノチアジン等を挙げることができる。

【実施例】

[0027]

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、製品の純度は以下に示す高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

[0028]

カラム:Shodex 5C84E(昭和電工(株)製)、

答離液組成:アセトニトリル/水=2/1 (体積比) 2 mM テトラn-ブチルアンモニウムパークロレート、

ポンプ: L C - 1 0 A D (島津製作所)、

溶離液流速:1.0ml/分、

温度:40℃、

検出器:UV検出器 SPD-M10AVP (島津製作所)、

検出波長: 2 1 0 n m。

[0029]

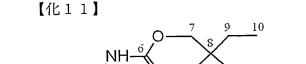
実施例1:

2-pクリロイロキシエチルイソシアネート(昭和電工(株)製)10.0g(70.9mmo1)、3-xチルー3-yビドロキシメチルオキセタン(宇部興産(株)製,商品名:xタナコールEHO)8.24g(70.9mmo1)、ジブチルスズジラウレート(東京化成(株)製)0.04g、酢酸エチル44.5gを容量100m1の4つ口フラスコに仕込み、温度計、冷却管を付し、55 Cにオイルバスで加熱した。撹拌はマグネチックスタラーにて行なった。4時間反応後、赤外分光光度計(日本分光(株)製 FTーIR/8000)(以下「FT-IR」という。)を用いてイソシアネート基の吸収がなくなったことを確認した後、上記反応液を2回脱塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。さらに、酢酸エチルをエバポレーター、真空ポンプを用いて除き、純度94.9%の粗精物14.68gを得た。

上記粗精物 5.0 gをシリカゲル(商品名ワコーゲル C-200 和光純薬工業(株)製)を用いたカラムクロマトグラフィーにて、n-ヘキサン:酢酸エチル=2:1(体積比)の溶媒組成にて精製、濃縮した後、高速液体クロマトグラフィー(以下、LCと略記する。)により精製し、純度 98.0%の精製物を得た。

[0030]

得られた精製物を核磁気共鳴分析装置(日本電子(株)製JNM-AL400)(以下 $\lceil NMR \rfloor$ という。)を用いて、重クロロホルム中にて $^{13}C-NMR$ のスペクトル測定を 行った。その $^{13}C-NMR$ チャートを図1に示す。また、チャートについてピークの帰属 を行い、前記精製物は式(6)で示されることを確認した。



$$1 = \frac{2}{3} = \sqrt{4 + 5}$$
 NH $\frac{6}{3} = \sqrt{11} = \sqrt{12}$ (6)

[0031]

図1のチャートピークとその帰属結果を以下に示す。

9. 0 p p m: 1 0 のメチル基の炭素原子,

27.7ppm:9のメチレン基の炭素原子,

41.0ppm:5のメチレン基の炭素原子,

43.5ppm:8の4級炭素原子,

64.4ppm:4のメチレン基の炭素原子,

67.6ppm:7のメチレン基の炭素原子,

78.6ppm:11, 12のメチレン基の炭素原子,

128.7ppm:1の炭素原子,

132.3ppm:2の炭素原子,

157.2ppm:6のカルボニル基の炭素原子,

166.8ppm:3のカルボニル基の炭素原子。

[0032]

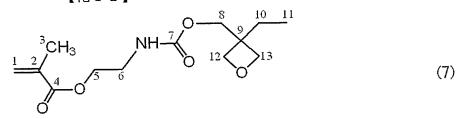
実施例2:

2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート (昭和電工(株)製 商品名カレンズM 12.85g(111mmol)、ジブチルスズジラウレート 0.06g及び酢酸エチ ル 70.0gを容量200m1の4つ口フラスコに仕込み、温度計、冷却管を付し、5 5℃にオイルバスで加熱した。撹拌はマグネチックスタラーにて行なった。6時間反応後 、FT-IRによりイソシアネート基の吸収がなくなったことを確認した後、上記反応液 を2回脱塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。さらに、酢酸エチル をエバポレーター、真空ポンプにより除き、純度94.9%の粗精物28.06gを得た

得られた粗精物5.0gを実施例1と同様にして精製し、純度98.3%の精製物を得 た。

得られた精製物について 13 C - NMRを測定した。その 13 C - NMR チャートを図 2 に 示す。チャートについてピークの帰属を行い、得られた精製物は式(7)で示されること を確認した。

【化12】



[0033]

図2のチャートピークとその帰属を以下に示す。

8. 1 p p m: 1 1 のメチル基の炭素原子,

18.3ppm:3のメチル基の炭素原子,

26.8ppm:10のメチレン基の炭素原子,

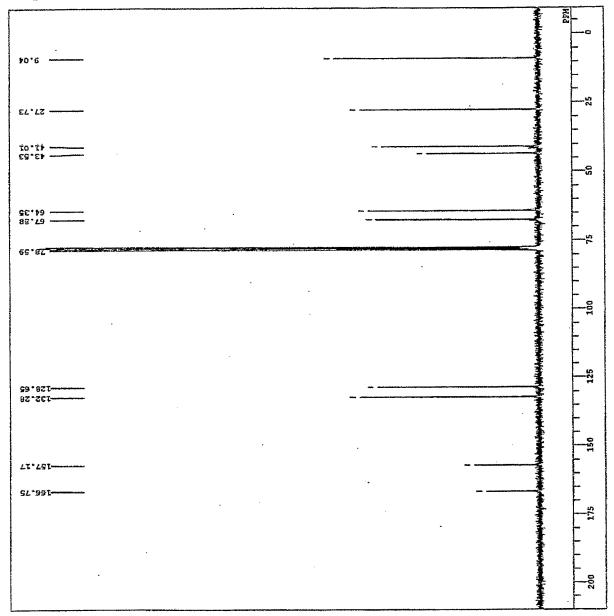
- 40.2ppm:6のメチレン基の炭素原子,
- 42.7ppm:9の4級炭素原子,
 - 63.6ppm:5のメチレン基の炭素原子,
 - 66.7ppm:8のメチレン基の炭素原子,
 - 77.7ppm:12,13のメチレン基の炭素原子,
- 125.9pm:1の炭素原子,
- 135.7ppm:2の炭素原子,
- 156.3ppm:7のカルボニル基の炭素原子,
- 167.1ppm:4のカルボニル基の炭素原子。

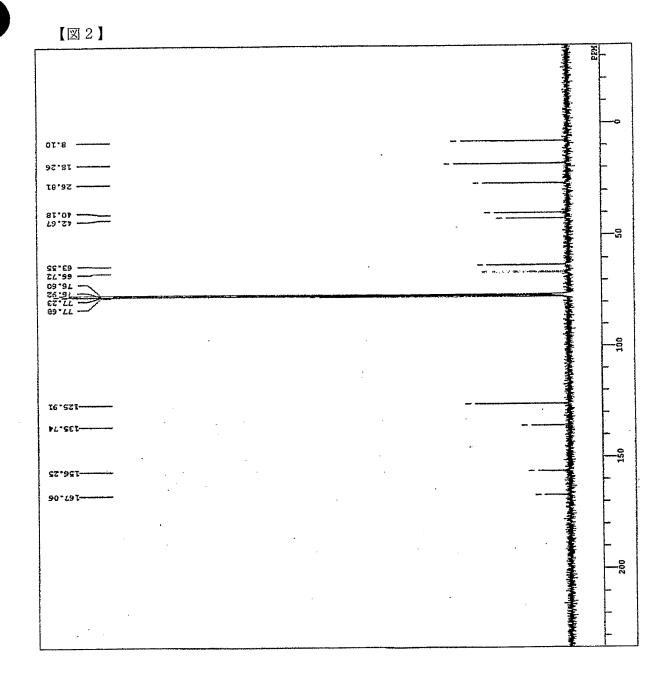
【図面の簡単な説明】

[0034]

- 【図1】実施例1の化合物を 13 C-NMRで測定したチャートを示す。
- 【図2】実施例2の化合物を¹³C-NMRで測定したチャートを示す。

【書類名】図面【図1】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】 (メタ) アクリロイル基を有する化合物との共重合性に優れる新規なオキセタン 化合物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】下記式(1)で示される(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物、及び式(4)で示される(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物と式(5)で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させることを特徴とする式(1)で示される(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法。

【化1】

$$= \bigvee_{O}^{R^1} -O -R^2 -NCO$$
 (4)

$$HO \longrightarrow R^3 R^4$$
 (5)

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 1$ 0のアルキレン基を表し、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数が $1\sim 6$ のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基を表す。)。

【選択図】 なし

ページ: 1/E

認定 · 付加情報

特許出願の番号 特願2004-032867

受付番号 50400212825

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成16年 2月17日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口

第二ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口

第2ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 林 篤史

【代理人】 申請人

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口

第2ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 大家 邦久

特願2004-032867

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 1990年 8月27日

頁理由] 新規登録

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社